

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-011124

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C08L 75/04

A61L 15/07

C08K 5/42

C09K 3/10

(21)Application number : 05-150206

(71)Applicant : SAN APRO KK

(22)Date of filing : 22.06.1993

(72)Inventor : HIRAISHI KOZO
NAKASUGI NOBUYASU

(54) POLYURETHANE RESIN COMPOSITION AND CASTING TAPE FOR SURGERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyurethane resin composition which has even more improved storage stability and retains almost the same curability as a conventional one, and to provide the subject tape containing the composition.

CONSTITUTION: This resin composition comprises a polyurethane prepolymer obtained from a polyol and a polyisocyanate, a catalyst, and trifluoromethanesulfonic acid, the amount of the acid being 0.005-1wt.% based on the composition. The casting tape is obtained by applying this composition to a flexible substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2951506

[Date of registration] 09.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 09.07.2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-11124

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	N G C			
A 6 1 L 15/07		7252-4C		
C 0 8 K 5/42				
C 0 9 K 3/10	D			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-150206

(22) 出願日 平成5年(1993)6月22日

(71) 出願人 000106139

サンアプロ株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地

(72) 発明者 平石 浩三

京都府長岡京市天神二丁目3-7

(72) 発明者 中杉 進康

京都市伏見区向島丸町25-34

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂組成物および外科用キャストリングテープ

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は従来のもと同程度の硬化性を持ちながら、貯蔵安定性がさらに向上したポリウレタン樹脂組成物、およびこれを用いた外科用キャストリングテープを提供する。

【構成】 このポリウレタン樹脂組成物はポリオールとポリイソシアネートからなるポリウレタンプレポリマー、触媒および全体の 0.005～1 重量%のトリフルオロメタンスルホン酸とからなり、外科用キャストリングテープはこのポリウレタン樹脂組成物を柔軟性基質に塗布してなるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオールとポリイソシアネートからなるポリウレタンプレポリマー、触媒および全体の0.005～1重量%のトリフルオロメタンスルホン酸からなるポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】前記トリフルオロメタンスルホン酸が、ポリウレタン樹脂組成物の0.01～0.1重量%含有する請求項1記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】前記触媒が、触媒量のビス〔2-（4-モルホリノ）プロピル〕エーテルおよび／またはビス〔2-（4-（2，6-ジメチルモルホリノ））プロピル〕エーテルである請求項1または2記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】請求項1記載のポリウレタン樹脂組成物を柔軟性基質に塗布してなる外科用キャストイングテープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、接着剤、シーラント、塗料および外科用キャストイングテープとして有用な、一液型の湿気硬化性ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリウレタンはその優れた特性から極めて幅広く利用されている。例えば塗料、シーラント、接着剤、人工皮革、ロール、エラストマーなどが例示される。なかでも一液型の湿気硬化性ポリウレタン樹脂は二液型のポリウレタン樹脂に比べて使用前に計量、混合をする必要がなく、取り扱いが容易で、計量ミスや混合不十分による物性の発現ムラがないという特徴があり、塗料、接着剤、シーラントや外科用のキャストイングテープに用いられている。焼石膏を目の粗いガーゼに含浸させたギブス包帯に代わる種々の利点を持つものとして、湿気硬化性のポリウレタン樹脂組成物をガラス繊維その他の素材からなる柔軟性の基質に塗布した、キャストイングテープを患部に巻き付け、ポリウレタン樹脂を水分と反応させて硬化させる水硬性キャストイングテープが知られている。この水硬性キャストイングテープに使用するポリウレタン樹脂組成物としては芳香族ポリイソシアネートおよびポリオールからなるポリウレタンプレポリマーが知られている（特開昭54-100181号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この硬化性を調整するために触媒が用いられるが、触媒の添加は一般に湿気硬化性ポリウレタン樹脂組成物の貯蔵安定性を悪くするため、触媒、安定剤の選定は非常に重要である。これまでに、触媒にジモルホリノジエチルエーテルを用いると共に、安定剤にベンゾイルクロライドを用いる方法（特開昭58-146351号公報）、触媒にビス（2，6-ジメチルモルホリノ）ジエチルエーテルを用い、安定剤にメタン

スルホン酸を使用する方法（特開昭62-172008号公報）などが提案されている。しかし、いずれの場合も、硬化性は満足できても貯蔵安定性については不十分で、さらに優れたものが要望されている。したがって、本発明の目的は従来のものと同程度の硬化性を持ちながら、貯蔵安定性がさらに向上したポリウレタン樹脂組成物、およびこれを用いた外科用キャストイングテープを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によるポリウレタン樹脂組成物は、ポリオールとポリイソシアネートからなるポリウレタンプレポリマー、触媒および全体の0.005～1重量%のトリフルオロメタンスルホン酸からなるもので、とくには前記トリフルオロメタンスルホン酸はポリウレタン樹脂組成物の0.01～0.1重量%含有すること、前記触媒は触媒量のビス〔2-（4-モルホリノ）プロピル〕エーテルおよび／またはビス〔2-（4-（2，6-ジメチルモルホリノ））プロピル〕エーテルであることを好適とする。さらに、このポリウレタン樹脂組成物を柔軟性基質に塗布したものは外科用キャストイングテープとして有用である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の上記ポリウレタン樹脂組成物において安定剤として用いられるトリフルオロメタンスルホン酸は市販品がそのまま使用できる。この使用量は触媒の使用量によって異なるが、通常ポリウレタン樹脂組成物の0.005～1重量%、好ましくは0.01～0.1重量%である。これが0.005重量%以下では安定化効果がなく、1重量%以上では触媒の活性がそこなわれてしまう。

【0006】本発明の組成物における触媒としては貯蔵安定性に優れたものが選択使用されるが、これには従来からよく知られているものとして、ジモルホリノジエチルエーテル、ビス（2，6-ジメチルモルホリノ）ジエチルエーテル、特開昭62-103071号公報に記載の置換モルホリノジエチルエーテル類などが挙げられ、これらは1種単独または2種以上の組み合わせで使用される。しかし、本発明の安定剤を使用した組成物には、本出願人が先に提案したビス〔2-（4-モルホリノ）プロピル〕エーテルおよび／またはビス〔2-（4-（2，6-ジメチルモルホリノ））プロピル〕エーテルを組み合わせさせて触媒量で使用するのが好適である。これら触媒の使用量は具体的にはポリウレタン樹脂組成物の0.1～3重量%であることが好ましい。

【0007】ウレタンプレポリマーはポリオールとポリイソシアネートとを反応して得られる末端にイソシアネート基を有するものである。ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの低分子ポリオール類；低分子ポリオール類、ヒドロキノン、ビスフェノールAなどのポリフェノール類またはアニリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミ

ンなどのアミン類に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルポリオール類；低分子ポリオール類とアジピン酸、フタル酸などのジカルボン酸類との脱水縮合反応により得られるポリエステルポリオール類； γ -ブチラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類の開環重合によるポリラクトンポリオール；テトラヒドロフランの開環重合によるポリテトラメチレングリコール；ヒマシ油またはそのアルキレンオキサイド付加物；ブタジエン、イソブレンなどのジエン化合物の重合物であって末端にヒドロキシル基を有するポリジエンポリオール類またはその水添物；などが挙げられ、これらは1種単独または2種以上の組合せとして使用される。なお、これらのポリオールの平均分子量は200～4,000、とくには400～4,000が好ましい。

【0008】他方、ポリイソシアネートとしては、従来公知のポリイソシアネートが使用できる。例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；3-イソシアナートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート；キシリレンジイソシアネートなどのアリール脂肪族ポリイソシアネート；およびこれらのカルボジイミド変性またはイソシアヌレート変性のポリイソシアネートなどが挙げられ、これらは1種単独または2種以上の組合せとして使用される。末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得るための、上記ポリオールとポリイソシアネートとの配合比率は、通常ポリオール1当量当りポリイソシアネート1.2～10当量、好ましくは2.5～5当量である。また、この反応は通常30～120℃で加熱攪拌することで達成される。

【0009】この組成物の調製に当たっては、ポリオールとポリイソシアネートとから得られるウレタンプレポリマーに、上記触媒および安定剤のほか、必要に応じ消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料などの着色剤、炭酸カルシウム、二酸化チタン、カーボンブラック、クレイ等の充填剤などの各種添加剤を加えてもよく、またウレタンプレポリマーを製造する際にポリオール、ポリイソシアネートと共に、あらかじめ触媒、安定剤、各種添加剤の一部または全量を加えておいてもよい。触媒や安定剤、各種添加剤を配合して得られるポリウレタン樹脂組成物は湿気を遮断できる容器に充填し保存する。必要により容器を開封し、通常の方法で充填、塗布、コーティングし、空気中の湿分と反応させることで硬化させることができる。

【0010】なお、外科用キャストングテープを得るのに適したポリウレタン樹脂組成物において、ポリオールとしては低分子ジオールまたはビスフェノールAにアルキレンオキサイドを付加したポリエーテルジオールが好ましく、これらは1種単独または2種以上の組合せとして使用される。これらの中ではとくに平均分子量が400～4,000のポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ランダムまたはブロック共重合性のポリオキシエチレン・(ポリ)オキシプロピレングリコール、およびビスフェノールAのプロピレンオキサイド2～30モル付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2～3モル付加物が好ましい。また、ポリイソシアネートとしては芳香族ポリイソシアネート、とくには4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネートおよびこれらのカルボジイミド変性ポリイソシアネートが好ましい。これらのポリオールとポリイソシアネートとの配合比率は、通常ポリオール1当量当りポリイソシアネート2～5当量、好ましくは2.5～4当量である。ウレタンプレポリマーの粘度は通常室温での粘度で5,000～100,000cP、好ましくは10,000～50,000cPである。その他の条件は他の用途向けの物と同様にすればよい。本発明によるポリウレタン樹脂組成物を外科用キャストングテープの基布に塗布する方法は従来公知の方法でよく、例えばロールによって塗布することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の具体的態様を実施例および比較例により説明する。

実施例1～6、比較例1～5

表1に示す処方（表中の各成分における数値は重量部を示す）でポリオールに酸化防止剤、消泡剤を加え、100～110℃で減圧下に脱水した後、冷却し、ポリイソシアネートを加えて70～80℃で3時間攪拌した。50～60℃に冷却後、触媒、安定剤を加えて、さらに2時間攪拌混合してポリウレタン樹脂組成物を得た。この樹脂組成物について粘度、NCO%、貯蔵安定性および可使時間を測定したところ、表1に併記した結果が得られた。これより、トリフルオロメタンスルホン酸を安定剤として使用した本発明の組成物では、他の酸を安定剤として使用したものよりも、ゲル化するまでに長時間を要し貯蔵安定性に優れていることがわかった。

【0012】なお、各例で用いた成分、表中の略符号の意味（…以下）および試験方法の明細は下記の通りである。

（成分）

・安定剤：

TFMA…トリフルオロメタンスルホン酸（和光純薬社製）

MSA…メタンスルホン酸（同上）

MSC …メタンスルホン酸クロライド (同上)
 TFAc …トリフルオロ酢酸 (同上)
 BC …ベンゾイルクロライド (同上)
 ・触媒:
 BDME …ビス-4-(2,6-ジメチルモルホリノ)
 エチルエーテル (社内調製品)
 BMP …ビス{2-(4-モルホリノ)プロピル}エ
 ーテル (同上)
 BDMP …ビス{2-[4-(2,6-ジメチルモルホ
 リノ)]プロピル}エーテル (同上)
 【0013】・ポリオール (…ポリオキシプロピレンジ
 オール):
 720 …エクセノール 720 (旭硝子社製、商品名、平均
 分子量 700)
 400 …サンニックスPP 400 (三洋化成工業社製、商品
 名、平均分子量 400)
 ・ポリイソシアネート:
 …アイソネート125M (三菱化成ダウ社製、商品名、4,
 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)
 ・酸化防止剤:
 …イルガノックス 1010 [チバガイギー社製、商品名、
 テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-
 ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)
 メタン]
 ・消泡剤:

…Byk-A 525 (ビッケミー・ジャパン社製、商品名)
 ・粘着低減剤:
 …ノニオンS-40 (第一工業製薬社製、商品名、ポリエチ
 レングリコールのステアリン酸エステル)
 【0014】(試験法)
 ・粘度: 20°Cに温調したサンプルをB型粘度計によりN
 o. 4ローターを用いて12rpmで測定した。
 ・NCO%: 定法により、アミン溶液と反応後未反応の
 アミンを塩酸標準溶液で逆滴定して求めた。
 10 ・貯蔵安定性: ポリウレタン樹脂組成物を窒素ガス雰
 囲気中で100ml容のポリビンに約50mlとり、密封した後、
 130°Cの恒温乾燥器中に保存し、ポリウレタン樹脂組成
 物の流動性がなくなるまでの時間を測定した。
 ・可使用時間: ポリウレタン樹脂組成物に、密度が縦14本
 /インチ、横15本/インチ、目付け量 310g/m²のガラス
 繊維からなる縦編みテープを、窒素ガス雰囲気中で樹脂
 塗布量が 210g/m²になるように含浸した後、ロール状に
 巻取り、アルミラミネートポリエチレン袋に入れてヒー
 トシールにより密封し、外科用キャストグテープを
 20 作成した。これを20°Cの水に10秒間つけ、軽く水切りを
 行った後、円筒に巻き、ローリングができなくなるまで
 の時間を測定した。
 【0015】
 【表1】

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
安 定 剤 TFMA MSA MSC TFAC BC	0.7	0.7	0.7	0.1	0.5	1.0		0.7	0.7	0.7	0.01
触 媒 BDME BMP BDMP	18	18	18	18	9	18	18	18	18	18	18
ポリオール 720 400 平均分子量	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572	277 118 572
ポリイソシアネート	544	544	544	544	544	544	544	544	544	544	544
酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
消 泡 剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
粘着低減剤	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
粘 度 (cP)	21,200	22,000	21,500	-	-	-	22,500	21,400	23,300	20,800	-
NCO%	11.4	11.5	11.2	-	-	-	11.0	11.3	11.4	11.3	-
貯蔵安定性 (時間)	66	73	72	70	73	74	40	60	48	54	20
可使時間 (分秒)	2'25" ~ 2'30"	2'20" ~ 2'25"	2'22" ~ 2'27"	2'10" ~ 2'15"	2'15" ~ 2'20"	2'35" ~ 2'40"	2'25" ~ 2'30"	2'25" ~ 2'30"	2'20" ~ 2'25"	2'22" ~ 2'25"	2'00" ~ 2'10"

【0016】

【発明の効果】本発明によれば硬化時間が短く、貯蔵安定性に優れた一液型のポリウレタン樹脂組成物となるの

40 で、接着剤、シーラント、塗料および外科用キャスト
ングテープとして有用である。